

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-236380

(P2003-236380A)

(43) 公開日 平成15年8月26日 (2003.8.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	特コード*(参考)
B 0 1 J	23/63	B 0 1 J	23/58 M 4 G 0 4 0
	23/58	C 0 1 B	3/16 4 G 0 6 9
	23/652		3/48 5 H 0 2 6
C 0 1 B	3/16	H 0 1 M	8/06 G 5 H 0 2 7
	3/48		8/10
審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 14 頁) 最終頁に続く			

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-33792(P2002-33792)

(22) 出願日 平成14年2月12日 (2002.2.12)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 倉知 佐恵子

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 110000028

特許業務法人明成国際特許事務所

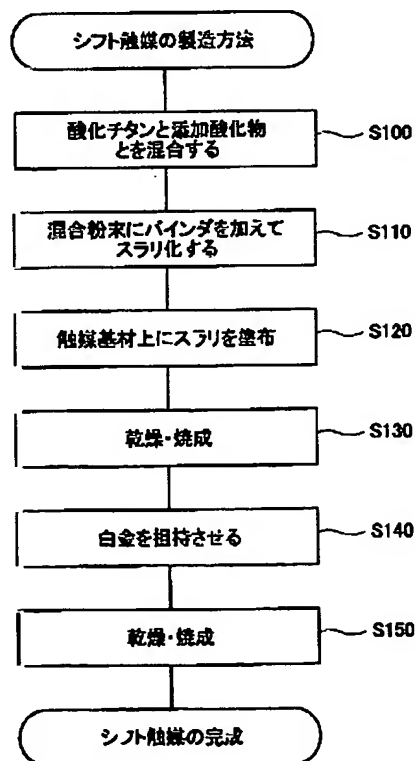
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シフト触媒およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 シフト反応の活性を向上させる技術を提供する。

【解決手段】 シフト触媒を製造する際に、まず、 TiO_2 と、 CeO_2 と WO_3 の少なくとも一方を含有する添加酸化物とを混合する (ステップ S100)。得られた混合粉末にバインダを加えて、スラリーを作製する (ステップ S110)。作製したスラリーで所定の触媒基材をコーティングし (ステップ S120)、乾燥・焼成を行なう (ステップ S130)。さらに、その表面に白金を担持させ (ステップ S140)、乾燥・焼成を行ない (ステップ S150)、シフト触媒を完成する。このように、上記添加酸化物を含有する TiO_2 上に白金を担持させることで、触媒性能を向上させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水と一酸化炭素から水素と二酸化炭素を生成するシフト反応を促進する活性を有するシフト触媒の製造方法であって、(a)セリウム(Ce)の酸化物とタングステン(W)の酸化物とのうちの、少なくとも一方を含有するチタニア(TiO₂)から成る担体を作製する工程と、(b)前記担体上に、白金(Pt)を担持させる工程とを備えるシフト触媒の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載のシフト触媒の製造方法であって、

前記(a)工程は、

(a-1)前記チタニアと前記酸化物との混合物を作製する工程と、

(a-2)前記混合物を用いて、前記担体を形成する工程とを備えるシフト触媒の製造方法。

【請求項3】 請求項2記載のシフト触媒の製造方法であって、

前記(a-2)工程は、前記混合物に所定のバインダを加えてスラリー化し、該スラリーを所定の基材上に担持させる工程を含むシフト触媒の製造方法。

【請求項4】 請求項2または3記載のシフト触媒の製造方法であって、

前記(a-1)工程は、前記混合物における前記酸化物の割合が、1～50重量%となるように、前記混合物を作製するシフト触媒の製造方法。

【請求項5】 請求項4記載のシフト触媒の製造方法であって、

前記(a-1)工程は、前記混合物における前記酸化物の割合が、1～15重量%となるように、前記混合物を作製するシフト触媒の製造方法。

【請求項6】 請求項1ないし5いずれか記載のシフト触媒の製造方法であって、

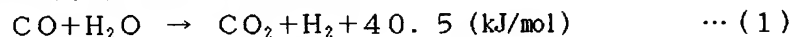
(c)前記担体に、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素のうちの少なくとも1種の元素を加える工程をさらに備えるシフト触媒の製造方法。

【請求項7】 請求項6記載のシフト触媒の製造方法であって、

前記アルカリ金属元素は、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むシフト触媒の製造方法。

【請求項8】 請求項6記載のシフト触媒の製造方法であって、

前記アルカリ土類金属元素は、マグネシウム(Mg)とカルシウム(Ca)のうちの、少なくとも1種の元素を含



【0004】シフト触媒としては、Cu/Zn系触媒、Cu/Zn/Al系触媒、Cu/Cr系触媒等のCu系触媒や、白金等の貴金属を備える貴金属触媒が知られている。例えば、特開平2-69301号公報には、アル

ミシフト触媒の製造方法。

【請求項9】 請求項6記載のシフト触媒の製造方法であって、

前記希土類元素は、ランタン(La)を含有するシフト触媒の製造方法。

【請求項10】 水と一酸化炭素から水素と二酸化炭素を生成するシフト反応を促進する活性を有するシフト触媒であって、

セリウム(Ce)の酸化物とタングステン(W)の酸化物とのうちの、少なくとも一方を含有するチタニア(TiO₂)から成る担体と、

前記担体上に担持される白金とを備えるシフト触媒。

【請求項11】 請求項10記載のシフト触媒であって、

前記担体におけるチタンと、セリウムおよび/またはタングステンとの割合は、それぞれを酸化第二セリウム(CeO₂)と酸化タングステン(WO₃)とに換算したときの重量比が、1～50重量%となるシフト触媒。

【請求項12】 請求項10記載のシフト触媒であって、

アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素のうちの少なくとも1種の元素をさらに含有しているシフト触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、水と一酸化炭素から水素と二酸化炭素を生成するシフト反応を促進する活性を有するシフト触媒、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、このようなシフト触媒は、例えば、燃料電池に供給する燃料ガス中の一酸化炭素濃度を低減するために用いられてきた。燃料電池に供給する燃料ガスを生成するための方法として、炭化水素やアルコールなどの原燃料を改質して水素リッチガスと成す方法が知られているが、改質反応によって生成される水素リッチガスは、通常は、所定量の一酸化炭素を含有している。一酸化炭素は、燃料電池の電極触媒を被毒する性質を有しているため、上記水素リッチガスを燃料ガスとして燃料電池に供給する際には、シフト触媒などを利用して水素リッチガス中の一酸化炭素濃度の低減が図られてきた。以下に、(1)式として、シフト触媒によって促進されるシフト反応を表わす式を示す。

【0003】

ミナ基材上に、白金および/またはパラジウムを担持した触媒が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】燃料電池として、固体

高分子型燃料電池を用いる場合には、燃料電池に供給する燃料ガス中の一酸化炭素濃度は通常は数ppm以下にすることが要求され、燃料ガス中の一酸化炭素濃度はより低く抑えることが望ましい。また、燃料電池を電気自動車の駆動用電源として用いる場合には、燃料電池システムを搭載可能なスペースに制限があるため、シフト触媒を備えるシフト部などの、燃料電池システムを構成する各部がより小型化されることが望まれる。

【0006】上記Cu系触媒は、空間速度SV (Space Velocity)が増大するのに伴って、上記CO低減率が急激に低下するという特性を有している。したがって、Cu系触媒を用いてより多くのCOを処理するためには、触媒体積の増大、すなわち反応器の大型化が必要であった。また、上記貴金属系触媒は、Cu系触媒に比べて耐熱温度が高く、空間速度SVが増大したときにも、CO低減率の低下は少ない。しかしながら、貴金属系触媒は、CO低減率そのものが不十分である場合があった。したがって、シフト反応を促進する活性がより高いシフト触媒が望まれていた。

【0007】本発明は、上述した従来の課題を解決するためになされたものであり、シフト反応の活性を向上させる技術を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】上記目的を達成するために、本発明は、水と一酸化炭素から水素と二酸化炭素を生成するシフト反応を促進する活性を有するシフト触媒の製造方法であって、(a)セリウム(Ce)の酸化物とタングステン(W)の酸化物との中の、少なくとも一方を含有するチタニア(TiO_2)から成る担体を作製する工程と、(b)前記担体上に、白金(Pt)を担持させる工程とを備えることを要旨とする。

【0009】このようなシフト触媒の製造方法によれば、シフト反応を促進する活性がより高いシフト触媒を得ることができる。特に、より低い温度範囲においても十分な触媒活性を示すシフト触媒を製造できるという効果を奏する。

【0010】このような本発明のシフト触媒の製造方法において、前記(a)工程は、(a-1)前記チタニアと前記酸化物との混合物を作製する工程と、(a-2)前記混合物を用いて、前記担体を形成する工程とを備えることとしてもよい。

【0011】このような本発明のシフト触媒の製造方法において、前記(a-2)工程は、前記混合物に所定のバインダを加えてスラリー化し、該スラリーを所定の基材上に担持させる工程を含むこととしても良い。

【0012】なお、上記混合物を所定の形状の基材上に担持させる構成とする他に、基材を用いることなく、上記混合物を、あるいは白金を担持した混合物を、所定の形状に成形することとしても良い。

【0013】このような本発明のシフト触媒の製造方法において、(c)前記担体に、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素のうちの少なくとも1種の元素を加える工程をさらに備えることとしても良い。

【0014】これによって、シフト反応を促進する活性がより高いシフト触媒を得ることができる。また、より低い温度範囲においても十分な触媒活性を示すシフト触媒を製造することができる。なお、上記少なくとも1種の元素を加える(c)工程は、担体上に白金を担持させる前に行なっても、後に行なっても良い。

【0015】本発明は、上記以外の種々の形態で実現可能であり、例えば、シフト触媒や、このシフト触媒を備える一酸化炭素濃度低減部、あるいは燃料電池システムなどの形態で実現することが可能である。

【0016】

【発明の実施の形態】A. 第1の実施の形態：図1は、本発明の第1の実施の形態におけるシフト触媒の製造方法を表わす工程図である。本実施の形態では、まず、チタニアと添加酸化物とを混合する(ステップS100)。混合の際には、チタニアと添加酸化物とを、それぞれ粉末の状態で用意して、これらの粉末を混合する。このステップS100で用意する添加酸化物としては、酸化第二セリウム(CeO_2)および/または酸化タングステン(WO_3)を用いる。その際、両者の混合割合は、チタニアと添加酸化物とから成る混合粉末全体に対する添加酸化物粉末の割合が、1〜50重量%とすることが望ましく、1〜15重量%とすることがさらに望ましい。

【0017】なお、ステップ100においてチタニアと添加酸化物粉末との混合粉末を用意する際には、上記のように予め別々に用意した粉末を混合する以外の製造方法によることとしても良い。例えば、水酸化チタン($Ti(OH)_3$)ゲルを焼成してチタニア粉末を調製する場合に、セリウムを含むゲル状の水酸化物を、上記水酸化チタンゲルに予め混合し、チタニアと酸化セリウムとの混合粉末を作製することも可能である。

【0018】次に、ステップS100で得た混合粉末に、バインダを加えて、スラリーを作製する(ステップS110)。スラリーを作製するために用いるバインダとしては、例えばチタニア(TiO_2)ゾル、セリア(CeO_2)ゾル、ジルコニア(ZrO_2)ゾル、アルミナ(Al_2O_3)ゾル、シリカ(SiO_2)ゾルなどを用いることができる。このような金属酸化物ゾルは、十分な耐熱性を有しており、バインダとして望ましい。なお、上記ステップS100においては、チタニアと添加酸化物との混合粉末を作製したが、この混合粉末は、上記バインダを用いたときに、所定の基材上に担持可能なスラリーを作製できる程度に十分に微細な粒子であればよい。

【0019】次に、ステップS110で作製したスラリーを、所定の触媒基材上に塗布する(ステップS12

0)。所定の触媒基材としては、例えば、コーゼライト等のセラミックス製のハニカム状モノリスを用いることができる。あるいは、ステンレス鋼などの金属製のハニカムチューブを用いることとしても良い。または、アルミナなどの金属酸化物によって形成されたペレットを用いることもできる。このように上記スラリーでコーティングした後に、触媒基材を、一旦、乾燥・焼成する（ステップS130）。

【0020】その後、上記乾燥・焼成した触媒基材上に、白金を担持させる（ステップS140）。白金の担持は、触媒基材を白金塩溶液中に浸漬することによって行なう。白金塩溶液としては、例えば、白金硝酸塩溶液などの水溶性の溶液を用いることができる。白金塩溶液中に上記触媒基材を浸漬することで、イオン交換法、あるいは含浸法によって、触媒基材上の酸化物（チタニアおよび添加酸化物）に白金を担持させることができる。ステップS140によって白金を担持した触媒基材を、さらに乾燥・焼成して（ステップS150）、シフト触媒を完成する。

【0021】このように、シフト触媒において、活性種である白金を担持させる担体であるチタニアに、予め酸化第二セリウム（ CeO_2 ）と酸化タングステン（ WO_3 ）とのうちの少なくとも一方を混合することで、シフト反応を促進する活性を向上させることができる。特に、より低い温度（例えば350℃以下の温度範囲）においても、シフト反応を促進する十分な活性を得ることが可能となる。

【0022】このように、本実施の形態によれば、シフト反応を促進する活性が向上する効果が得られることで、シフト触媒に担持させる触媒活物質である白金量を削減しても十分な触媒活性を得ることが可能となる。これにより、触媒製造のためのコストを削減することができる。

【0023】また、触媒が十分な活性を示すためには、充分量の触媒活物質を備えることが必要である。しかしながら、触媒活物質として白金を用いる場合には、白金と、チタニアなどの触媒担体との間で相互作用（SMSI）が生じることが知られている。触媒を用いてシフト反応を進行させる際には、このSMSIによってPtが触媒担体成分を覆うようになり、活性点が減少して、触媒活性の低下が引き起こされるおそれがある。上記のように触媒活物質である白金量を削減できることにより、白金と触媒担体との間に生じるSMSIを抑え、触媒活性を確保する効果をさらに得ることができる。

【0024】B. 第2の実施の形態：図2は、本発明の第2の実施の形態におけるシフト触媒の製造方法を表わす工程図である。第2の実施の形態におけるシフト触媒は、第1の実施の形態におけるシフト触媒とは異なり、触媒基材を用いない。本実施の形態では、まず、第1の実施の形態のステップS100と同様に、チタニアと添

加酸化物とを混合し、（ステップS200）混合粉末を作製する。用いる添加酸化物および添加酸化物の混合量は、第1の実施の形態と同様である。

【0025】次に、上記混合粉末に、白金を担持させる（ステップS210）。白金の担持は、第1の実施の形態のステップS140で用いたのと同様の白金塩溶液中に、上記混合粉末を浸漬することによって行なう。混合粉末に白金を担持させると、さらにこれを乾燥・焼成する（ステップS220）。そして、焼成した白金担持混合粉末を、所定の形状に成形して（ステップS230）、シフト触媒を完成する。焼成した白金担持混合粉末を成形する方法としては、例えば、この白金担持混合粉末を圧縮し、さらにこれを粉砕して、ペレット状にする方法がある。

【0026】このように、活性種である白金を担持させる担体主成分であるチタニアに、予め CeO_2 と WO_3 とのうちの少なくとも一方を混合するシフト触媒を、触媒基材を用いることなく成形しても、第1の実施の形態と同様の効果を得ることができる。

【0027】C. 第3の実施の形態：図3は、本発明の第3の実施の形態におけるシフト触媒の製造方法を表わす工程図である。第3の実施の形態では、ステップS300からステップS350として、図1に示した第1の実施の形態におけるステップS100からステップS150と同様の工程を行なう。これによって、所定の触媒基材上に、チタニアと添加酸化物とを含有する担体の層が形成され、この担体の層上に白金を担持した、第1の実施の形態の触媒と同様のものが得られる。

【0028】次に、本実施の形態では、上記白金を担持した担体層を有する触媒基材を、添加元素の塩を含有する溶液中に浸漬する（ステップS360）。ここで、添加元素とは、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素のうちの少なくとも1種の元素から成る。アルカリ金属元素としては、リチウム（Li）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、ルビジウム（Rb）、セシウム（Cs）を挙げることができる。アルカリ土類金属元素としては、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）を挙げることができる。希土類元素としては、例えばランタン（La）、イットリウム（Y）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）等を挙げることができる。

【0029】このような添加元素の塩を含有する溶液中に、上記白金を担持した担体層を有する触媒基材を浸漬することで、担体層にさらに添加元素を含有させることができる。添加元素の塩の溶液に触媒基材を浸漬する際には、予め、白金を担持した担体層を有する触媒基材の吸水量を調べておけばよい。そして、吸水される量の溶液中に、所望量の添加元素が含まれるような濃度となるように、添加元素の塩の溶液を調製する。添加元素の塩

の溶液に浸漬した触媒基材を、さらに焼成・乾燥することで(ステップS370)、担体層に含浸させた添加元素を、担体層に担持させることができ、これによって、シフト触媒を完成する。

【0030】このように、第3の実施の形態によれば、活性種である白金を担持させる担体であるチタニアに、予め CeO_2 と WO_3 とのうちの少なくとも一方を混合させることで、第1および第2の実施の形態と同様の効果を得ることができる。さらに、チタニアと添加酸化物とを備える担体層において、上記添加元素をさらに含有させることで、シフト反応を促進する活性をより向上させ、特に、より低い温度(例えば350℃以下の温度範囲)における触媒活性をさらに向上させることができる。なお、このような触媒活性の向上は、上記添加元素をさらに含有させることで、シフト触媒において水(水蒸気)を吸い寄せる性質がより強まって、シフト反応が促進されることが、原因の一つであると考えられる。

【0031】また、図3に示したシフト触媒の製造工程では、担体層上に白金を担持させた後に、添加元素をさらに加えることとしたが、添加元素を先に担体層に加えた後に、白金を担持させることとしても良い。すなわち、ステップS360およびステップS370の工程を、ステップS340およびステップS350の工程の前に行なうこととしても良い。

【0032】D. 第4の実施の形態：図4は、本発明の第4の実施の形態におけるシフト触媒の製造方法を表わす工程図である。第4の実施の形態におけるシフト触媒は、第3の実施の形態におけるシフト触媒と同様に、担体層に添加元素を備えるが、第3の実施の形態におけるシフト触媒とは異なり、触媒基材を用いない。本実施の形態では、まず、第3の実施の形態のステップS300と同様に、チタニアと添加酸化物とを混合し、(ステップS400)混合粉末を作製する。用いる添加酸化物および添加酸化物の混合量は、既述した実施の形態と同様である。

【0033】次に、上記混合粉末に白金を担持させ(ステップS410)、さらにこれを乾燥・焼成する(ステップS420)。このステップS410およびステップS420の工程は、第2の実施の形態におけるステップS210およびステップS220の工程と同様の工程である。次に、上記焼成した白金担持混合粉末を、添加元素の塩を含有する溶液中に浸漬する。このステップS424は、第3の実施の形態におけるステップS360と同様の工程であり、用いる添加元素は、既述したアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素の中から選択することができる。このように添加元素をさらに含有させると、これを乾燥・焼成(ステップS426)、成形して(ステップS430)、シフト触媒を完成する。ステップS430の工程では、例えば、図2のステップS230の工程と同様にペレット状に成形を行

なえばよい。

【0034】このように、活性種である白金を担持させる担体であるチタニアに、予め CeO_2 と WO_3 とのうちの少なくとも一方を混合し、さらに上記添加元素を備えさせたシフト触媒を、触媒基材を用いることなく成形しても、第3の実施の形態と同様の効果を得ることができる。なお、図4に示したシフト触媒の製造方法において、混合粉末に対して、添加元素を加える工程を先に、白金を担持させる工程を後に行なうこととしても良い。

【0035】E. 装置の構成：既述した各実施の形態に示したシフト触媒は、例えば燃料電池システムにおいて用いることができる。図5は、このようなシフト触媒を備えるシフト部を有する燃料電池システムの構成を表わす説明図である。

【0036】図5に示す燃料電池システムは、燃料電池18と、それに供給する燃料ガスを生成する燃料改質装置とを備えている。燃料改質装置は、所定の原燃料を改質することによって水素を生成する装置であり、改質部10、冷却器12、シフト部14、CO酸化部16を主な構成要素とする。原燃料としては、天然ガス、ガソリンなどの炭化水素、メタノールなどのアルコール、あるいはエーテルやアルデヒドなど、改質反応によって水素を生成可能なものの中から適宜選択すればよい。

【0037】これらの原燃料は、改質部10において、水蒸気や空気と共に、水蒸気改質反応、あるいは部分酸化反応と呼ばれる反応に供されて、COを含有する水素リッチガスを生成する。生成された水素リッチガスは、シフト部14およびCO酸化部16に供給されて、一酸化炭素濃度の低減が図られる。ここで、改質部10、シフト部14、CO酸化部16は、それぞれ内部で進行する反応を促進する触媒を備えており、触媒に応じた反応温度となるように内部温度が制御される。例えば、上記原燃料としてガソリンなどを用いる場合には、改質反応は900℃程度の温度条件で行なわれるが、シフト触媒が促進するシフト反応は、200～300℃程度の温度条件で行なわれる。そのため、図5に示す燃料電池システムでは、改質部10で生成された水素リッチガスは、シフト部14に供給するのに先立って、冷却器12において冷却することとしている。

【0038】シフト部14は、既述した実施の形態のシフト触媒を内部に備えており、冷却器12から水素リッチガスの供給を受けてシフト反応を進行させ、水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する。

【0039】シフト部14で一酸化炭素濃度を低減した水素リッチガスは、CO酸化部16に供給されて、さらなる一酸化炭素濃度の低減が図られる。CO酸化部16では、より多く存在する水素に優先して一酸化炭素を酸化する一酸化炭素選択酸化反応が行なわれる。このようにして一酸化炭素濃度が十分に低減された水素リッチガスは、燃料ガスとして燃料電池18のアノード側に供給

され、電気化学反応に供される。なお、燃料電池18のカソード側には、酸化ガスとして空気が供給される。

【0040】このような燃料電池システムは、シフト部14が上記実施の形態のシフト触媒を備えており、水素リッチガス中の一酸化炭素濃度をより低くすることができる。また、シフト反応を促進する活性が高いことにより、シフト部14をより小型化することが可能であって、装置全体をより小さくすることができる。

【0041】

【実施例】(A) 実施例(1)、(2)および比較例(1)～(7)：図6に示す実施例(1)、(2)の触媒、および比較例(1)～(7)の触媒を製造し、触媒性能を比較した。

【0042】(A-1) 実施例(1)：実施例(1)の触媒は、既述した第1の実施の形態に示した製造方法(図1)に基づいて製造した。実施例(1)の触媒を、図1に示した製造工程に従って造する際には、ステップS100では、添加酸化物粉末として酸化第二セリウム(CeO_2)の粉末を用いた。 CeO_2 粉末は、ステップS100で得られる混合粉末における CeO_2 の割合が4重量%となる量を、 TiO_2 粉末に混合した。ステップS110では、上記混合粉末に対してチタニアゾルを混合して、スラリーを作製した。

【0043】ステップS120では、触媒基材として、コーゼライト製のハニカム状モノリスを用いた。このモノリスは、横断面の直径が45mm、長さが75mmの円柱状のものである。このモノリス上を、モノリス体積1リットル当たり120g(乾燥後の重量)の割合で、上記ステップS110で作製したスラリーを用いてコートした。ステップS130では、120℃で24時間乾燥を行ない、350℃で2時間焼成を行なった。

【0044】ステップS140では、硝酸白金溶液を用いて、イオン交換法によって、白金(Pt)の担持を行なった。Ptの担持量は、モノリス容積1リットル当たり1.2gとした。その後、ステップS150において、120℃で24時間乾燥を行ない、350℃で2時間焼成を行なって、実施例(1)の触媒を完成した。

【0045】(A-2) 実施例(2)：実施例(2)の触媒は、ステップS100の工程において、 CeO_2 粉末の代わりに、酸化タングステン(WO_3)の粉末を用いた以外は、上記実施例(1)の触媒と同様に製造した。ステップS100において用いる WO_3 粉末の量は、ステップS100で得られる混合粉末における WO_3 の割合が4重量%となる量とした。

【0046】(A-3) 比較例(1)：上記実施例(1)、(2)の触媒に対する比較例として、比較例(1)の触媒を製造した。この比較例(1)の触媒は、ステップS100の工程において、 TiO_2 粉末と添加酸化物粉末との混合粉末を用意する代わりに、添加酸化物を備えない TiO_2 粉末を用意した以外は、上記実施

例(1)の触媒と同様に製造した。

【0047】(A-4) 比較例(2)～(6)：さらに、上記実施例(1)、(2)の触媒に対する比較例として、比較例(2)～(6)の触媒を製造した。比較例(2)～(6)の触媒は、ステップS100の工程において、 TiO_2 粉末に対して、 CeO_2 粉末あるいは WO_3 粉末以外の酸化物粉末を用いた以外は、上記実施例(1)の触媒と同様に製造した。比較例(2)の触媒は酸化アルミニウム(Al_2O_3)粉末を、比較例(3)の触媒は酸化ケイ素(SiO_2)粉末を、比較例(4)の触媒は三酸化二リン(P_2O_3)粉末を、比較例(5)の触媒は三酸化二鉄(Fe_2O_3)粉末を、比較例(6)の触媒は酸化ニッケル(NiO)粉末を、それぞれ用いた。用いた酸化物粉末の量は、上記実施例と同様に、ステップS100で得られる混合粉末における酸化物粉末の割合が4重量%となる量とした。

【0048】(A-5) 比較例(7)：さらに、比較例(7)の触媒を製造した。比較例(7)の触媒は、シフト反応を促進するのに働く触媒活性成分として、 TiO_2 を含有する酸化物上に白金を担持させたものを用いる代わりに、 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いた。具体的には、上記実施例と同様のモノリス上に、東洋CC I製MDC4(商標)を、モノリス体積1リットル当たり120g(乾燥後の重量)の割合でコートした。

【0049】(A-6) 実施例(1)、(2)の触媒の性能評価：実施例(1)、(2)のシフト触媒と、比較例(1)～(7)のシフト触媒とを用いて、シフト反応を促進する性能を比較した結果を、図7に示す。図7では、シフト触媒の性能を比較するために、後述する最高CO低減率を測定した結果を示している。

【0050】既述した各実施例の触媒および比較例の触媒の性能比較を行なうために、モノリスを用いて構成した各触媒を所定の反応器内に収納し、各触媒に対して、一酸化炭素を含有する水素リッチガスを試験ガスとして供給し、シフト反応を行なわせた。シフト反応に供したガスの条件を以下に示す。

試験ガスの組成(ドライ状態)・・・ $\text{N}_2=34.7\%$ 、 $\text{H}_2=46.8\%$ 、 $\text{CO}=6.27\%$ 、 $\text{CO}_2=11.9\%$ ；

水蒸気量(モル比)・・・ $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}=6.3$ ；

空間速度SV(ドライ状態)=2,700/h；

【0051】ここでは、入りガス温度(各触媒を収納した反応器に供給する試験ガスの温度)を150℃から400℃まで順次上昇させつつ、上記反応器から排出される排出ガス中の一酸化炭素濃度(CO濃度)を測定した。そして、反応器から排出される排出ガス中の一酸化炭素濃度から、CO低減率を算出した。ここで、CO低減率とは、シフト反応によって CO_2 となったCO量(試験ガス中のCO量－排出ガス中のCO量)と、反応前のCO量(試験ガス中のCO量)とのモル比として表

わされている。CO低減率が大きいほど、CO濃度を低減する触媒性能が良好であることを示す。最高CO低減率とは、上記したように入りガス温度を順次変化させながら排出ガス中のCO濃度を測定して、CO低減率を算出したときに得られる最も高いCO低減率の値を指す。

【0052】図7に示すように、触媒担体の主成分であるTiO₂に、CeO₂あるいはWO₃を含有させた実施例(1)および(2)の触媒は、他の比較例の触媒に比べて上記最高CO低減率が高く、供給された水素リッチガス中のCO濃度を低減する能力に優れているという結果が得られた。

【0053】図8は、実施例(1)、(2)の触媒と、比較例(1)、(6)、(7)の触媒について、上記のように入りガス温度を順次変化させながら排出ガス中のCO濃度を測定したときに、求められるCO低減率が変化する様子を示す図である。図8に示すように、実施例(1)、(2)の触媒は、比較例(1)、(6)の触媒に比べて、入りガス温度がより低いときも含めて、実験を行なった温度範囲全体で、高いCO低減率を示した。また、実施例(1)、(2)の触媒は、比較例(7)の触媒に比べて、250℃以上の温度範囲において、高いCO低減率を示した。

【0054】同様に、図9は、実施例(1)、(2)の触媒と、比較例(2)～(5)の触媒について、上記のように入りガス温度を順次変化させながら排出ガス中のCO濃度を測定したときに、求められるCO低減率が変化する様子を示す図である。実施例(1)、(2)の触媒は、比較例(2)～(5)の触媒と比較しても、実験を行なった温度範囲全体で、より高いCO低減率を示した。

【0055】(A-7)添加酸化物量の検討：図10は、触媒担体の主成分であるTiO₂に添加するCeO₂量を変化させることによって、シフト触媒の活性が変化する様子を調べた結果を表わす図である。ここでは、既述した実施例(1)の触媒と同様の方法でシフト触媒を製造する際に、図1に示したステップS100の工程で、TiO₂粉末に添加するCeO₂粉末量の異なるシフト触媒を製造し、それぞれについて最高CO低減率を調べた。最高CO低減率の測定に用いたシフト触媒は、ステップS100で得られる混合粉末全体に対するCeO₂の混合割合が、1重量%、4重量%、10重量%、20重量%、50重量%となる5種類の触媒である。

【0056】図10に示すように、触媒活物質であるPtを担持するTiO₂にさらにCeO₂を含有させることで、CeO₂の混合割合が1重量%から50重量%の範囲にわたって、シフト触媒の最高CO低減率の向上がみられた。特に、CeO₂の混合割合が1重量%から15重量%の範囲では、極めて高い最高CO低減率を示した。

【0057】図11は、同様に、触媒担体の主成分であ

るTiO₂に添加するWO₃量を変化させることによって、触媒が示す最高CO低減率が変化する様子を調べた結果を表わす図である。最高CO低減率の測定に用いたシフト触媒は、ステップS100で得られる混合粉末全体に対するWO₃の混合割合が、1重量%、4重量%、6重量%、12重量%、50重量%となる5種類の触媒である。

【0058】図11に示すように、触媒活物質であるPtを担持するTiO₂にさらにWO₃を含有させる場合も同様に、WO₃の混合割合が1重量%から50重量%の範囲にわたって、シフト触媒の最高CO低減率の向上がみられた。特に、WO₃の混合割合が1重量%から15重量%の範囲では、極めて高い最高CO低減率を示した。

【0059】(B)実施例(1)、(3)～(9)および比較例(1)、(7)：図12に示す実施例(1)、(3)～(9)の触媒、および比較例(1)、(7)の触媒を製造し、触媒性能を比較した。なお、図12に示した実施例(1)の触媒、および比較例(1)、(7)の触媒は、既述した図6に示した実施例(1)の触媒、および比較例(1)、(7)と同一の触媒である。

【0060】(B-1)実施例(3)：実施例(3)の触媒は、既述した第3の実施の形態に示した製造方法(図3)に基づいて製造した。実施例(3)の触媒を、図3に示した製造工程に従って造る際には、ステップS300からステップS350の工程として、既述した実施例(1)の製造工程ステップS100からステップS150と同様の工程を行ない、実施例(1)の触媒と同様のものを得た。

【0061】次に、上記ステップS350で得た白金担持担体層を有するモノリスを、リチウム(Li)の硝酸塩を含有する溶液中に浸漬し(ステップS360)、白金担持担体層にLiを含浸担持させた。ステップS360では、担体層に含浸担持されるLi量と、ステップS340で担体上に担持させたPt量とのモル比が、Li：Pt＝1：3となるように、用いる溶液濃度を調整した。このモノリスをさらに乾燥・焼成させ(ステップS370)、実施例(3)の触媒を完成した。ステップS370では、120℃で24時間乾燥を行ない、350℃で2時間焼成を行なった。これによって、TiO₂とCeO₂とを含有する担体の層が、さらに添加材としてLiを含有しているシフト触媒を得た。

【0062】(B-2)実施例(4)～(9)：実施例(4)～(9)の触媒は、ステップS360の工程において、白金担持担体層を形成したモノリスを浸漬するために、Li以外の硝酸塩を含有する溶液を用いた以外は、上記実施例(3)の触媒と同様に製造した。実施例(4)の触媒はナトリウム(Na)の、実施例(5)の触媒はカリウム(K)の、実施例(6)の触媒はルビジウム(Rb)の、実施例(7)の触媒はマグネシウム

(Mg)の、実施例(8)の触媒はカルシウム(Ca)の、実施例(9)の触媒はランタン(La)の、硝酸塩溶液をそれぞれ用いた。用いた塩溶液は、上記実施例(3)と同様に、ステップS340で担体上に担持させたPt量とのモル比がLi:Pt=1:3となるように、濃度を調製した。これによって、TiO₂とCeO₂とを含有する担体の層が、さらに添加材として、Na, K, Rb, Mg, Ca, Laのそれぞれを含有しているシフト触媒を得た。

【0063】(B-3)実施例(3)～(9)の触媒の性能評価:実施例(1), (3)～(9)のシフト触媒と、比較例(1), (7)のシフト触媒とを用いて、シフト反応を促進する性能を比較した結果を、図13に示す。図13では、シフト触媒の性能を比較するために、最高CO低減率を測定した結果を示している。

【0064】ここでは、図7に示した実験結果と同様に、以下に示す条件の試験ガスを用いてシフト反応を行なわせ、入りガス温度を150℃から400℃まで順次上昇させることで、最高CO低減率を求めた。

試験ガスの組成(ドライ状態)…N₂=34.7%, H₂=46.8%, CO=6.27%, CO₂=11.9%;

水蒸気量(モル比)…H₂O/CO=6.3;

空間速度SV(ドライ状態)=2,700/h;

【0065】図13に示すように、実施例(3)～(9)の触媒は、実施例(1)の触媒に比べて、より高い最高CO低減率を示した。すなわち、TiO₂とCeO₂とを含有する担体の層において、Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Laのいずれかの添加剤をさらに含有させることで、最高CO低減率はさらに向上した。

【0066】(C)実施例(3)'～(9)'および比較例(1)':ハニカムを用いて製造した上記実施例(3)～(9)の触媒、および比較例(1)の触媒のそれぞれに対応して、ペレット状のシフト触媒である実施例(3)'～(9)'および比較例(1)'の触媒を製造した。実施例(3)'～(9)'および比較例(1)'の触媒は、それぞれ、図12に示した実施例(3)～(9)の触媒、および比較例(1)の触媒と、同様の添加材、触媒活物質、担体を備えている。

【0067】(C-1)実施例(3)':実施例(3)'の触媒は、既述した第4の実施の形態に示した製造方法(図4)に基づいて製造した。実施例(3)'の触媒を、図4に示した製造工程に従って造る際には、ステップS400では、添加酸化物粉末としてCeO₂粉末を用いた。CeO₂粉末は、ステップS100で得られる混合粉末におけるCeO₂の割合が4重量%となる量を、TiO₂粉末に混合した。ステップS410では、上記混合粉末を硝酸白金溶液に浸漬して、イオン交換法によって、混合粉末上にPtの担持を行なった。Ptの担持量は、混合粉末120g当たり1.2g

とした。その後、ステップS420において、120℃で24時間乾燥を行ない、350℃で2時間焼成を行なった。

【0068】その後、ステップS420で得た白金担持混合粉末を、Liの硝酸塩を含有する溶液に浸漬し(ステップS424)、触媒担体である混合粉末に、Liを含浸担持させた。ステップS424では、担体に含浸担持されるLi量と、ステップS410で担体上に担持させたPt量とのモル比が、Li:Pt=1:3となるように、用いる溶液濃度を調製した。Liを含浸させた白金担持混合粉末を、さらに乾燥・焼成させ(ステップS426)、さらに圧縮・粉碎によりペレット状に成形して(ステップS430)、実施例(3)'の触媒を完成した。ステップS426では、120℃で24時間乾燥を行ない、350℃で2時間焼成を行なった。これによって、TiO₂とCeO₂とを含有する触媒担体が、さらに添加材としてLiを含有しているシフト触媒を得た。

【0069】(C-2)実施例(4)'～(9)':実施例(4)'～(9)'の触媒は、ステップS424の工程において、白金担持混合粉末を浸漬するために、Li以外の硝酸塩を含有する溶液を用いた以外は、上記実施例(3)'の触媒と同様に製造した。実施例(4)'の触媒はナトリウム(Na)の、実施例(5)'の触媒はカリウム(K)の、実施例(6)'の触媒はルビジウム(Rb)の、実施例(7)'の触媒はマグネシウム(Mg)の、実施例(8)'の触媒はカルシウム(Ca)の、実施例(9)'の触媒はランタン(La)の、硝酸塩溶液をそれぞれ用いた。用いた塩溶液は、上記実施例(3)'と同様に、ステップS424で担体上に担持させたPt量とのモル比がLi:Pt=1:3となるように、濃度を調製した。これによって、TiO₂とCeO₂とを含有する担体が、さらに添加材として、Na, K, Rb, Mg, Ca, Laのそれぞれを含有しているシフト触媒を得た。

【0070】(C-3)比較例(1)':上記実施例(3)'～(9)'の触媒に対する比較例として、比較例(1)'の触媒を製造した。この比較例(1)'の触媒は、ステップS400の工程において、TiO₂粉末と添加酸化物粉末との混合粉末を用意する代わりに、添加酸化物を備えないTiO₂粉末を用意した。また、ステップS424およびステップS426の工程は行わず、触媒担体は上記添加元素を含有していない。他の工程は、上記実施例(3)'の触媒と同様に製造した。

【0071】(C-4)水の吸着性に関する評価:図14は、上記実施例(3)'～(9)'の触媒、および比較例(1)'の触媒について、水の吸着量を調べた結果を示す説明図である。触媒成分を変化させると、これによって触媒表面の性質が変化し、化学的に触媒表面に水を引き寄せる力が変化する。図14では、物理吸着によ

って触媒表面に吸着している水を取り除いた後に、化学吸着によって触媒表面に吸着している水の量を測定し、上記化学的に触媒表面に水を引き寄せる力の大きさを評価した。触媒表面に水を引き寄せる力が強ければ、触媒上でシフト反応が進行する際に、反応物の濃度が上昇するため、シフト反応を促進する活性がより強くなると考えられる。

【0072】水の吸着量を測定するには、まず、上記各触媒を、それぞれ水中に置いた。これにより、各触媒表面には、物理吸着および化学吸着によって水分子が吸着する。その後、各触媒をヘリウムガス雰囲気下に置き、120℃で30分間加熱した。これにより、物理吸着により触媒表面に吸着していた水分子を取り除いた。この後、同じくヘリウムガス雰囲気下で、100℃から500℃まで温度を徐々に上昇させた。これにより、化学吸着により触媒表面に吸着していた水分子を取り除いた。その際に、触媒表面から取り除かれる水の量を、質量分析計を用いて測定した。図14は、100℃から400℃まで温度を上げたときに、触媒表面からはずれて測定された水の量を相対的に表わしている。

【0073】図14に示すように、実施例(3)'～(9)'の触媒は、比較例(1)'の触媒に比べて、水の吸着量が多いことが示された。実施例(3)'～(9)'の各触媒における水の吸着量の大きさの順位は、図12および図13に示した各触媒の最高CO低減率の高さの順位と良く相関していた。なお、添加酸化物を備えるが添加元素を有しないペレット触媒(触媒(1)に対応するペレット触媒)を作製して同様の測定を行なうと、水の吸着量は、上記実施例(3)'～(9)'の触媒と比べると少ないものの、上記比較例(1)'の触媒よりも多くなった(図示せず)。

【0074】(D)実施例(2)、(10)～(16)および比較例(1)、(7)：図15に示す実施例(2)、(10)～(16)の触媒、および比較例(1)、(7)の触媒を製造し、触媒性能を比較した。なお、図15に示した実施例(2)の触媒、および比較例(1)、(7)の触媒は、既述した図6に示した実施例(2)の触媒、および比較例(1)、(7)と同一の触媒である。

【0075】(D-1)実施例(10)：実施例(10)の触媒は、既述した第3の実施の形態に示した製造方法(図3)に基づいて製造した。実施例(10)の触媒は、既述した第3の実施の形態に示した製造方法(図3)に基づいて製造した。実施例(10)の触媒を、図3に示した製造工程に従って造する際には、ステップS300からステップS350の工程として、既述した実施例(2)の製造工程ステップS100からステップS150と同様の工程を行ない、実施例(2)の触媒と同様のものを得た。

【0076】次に、上記ステップS350で得た白金担

持担体層を有するモノリスを、リチウム(Li)の硝酸塩を含有する溶液中に浸漬し(ステップS360)、白金担持担体層にLiを含浸担持させた。ステップS360では、担体層に含浸担持されるLi量と、ステップS340で担体上に担持させたPt量とのモル比が、 $Li : Pt = 1 : 3$ となるように、用いる溶液濃度を調製した。このモノリスをさらに乾燥・焼成させ(ステップS370)、実施例(10)の触媒を完成した。ステップS370では、120℃で24時間乾燥を行ない、350℃で2時間焼成を行なった。これによって、 TiO_2 と CeO_2 とを含有する担体の層が、さらに添加材としてLiを含有しているシフト触媒を得た。

【0077】(D-2)実施例(11)～(16)：実施例(11)～(16)の触媒は、ステップS360の工程において、白金担持担体層を形成したモノリスを浸漬するために、Li以外の硝酸塩を含有する溶液を用いた以外は、上記実施例(10)の触媒と同様に製造した。実施例(11)の触媒はナトリウム(Na)の、実施例(12)の触媒はカリウム(K)の、実施例(13)の触媒はルビジウム(Rb)の、実施例(14)の触媒はマグネシウム(Mg)の、実施例(15)の触媒はカルシウム(Ca)の、実施例(16)の触媒はランタン(La)の、硝酸塩溶液をそれぞれ用いた。用いた塩溶液は、上記実施例(10)と同様に、ステップS340で担体上に担持させたPt量とのモル比が $Li : Pt = 1 : 3$ となるように、濃度を調製した。これによって、 TiO_2 と CeO_2 とを含有する担体の層が、さらに添加材として、Na, K, Rb, Mg, Ca, Laのそれぞれを含有しているシフト触媒を得た。

【0078】(D-3)実施例(10)～(16)の触媒の性能評価：実施例(2)、(10)～(16)のシフト触媒と、比較例(1)、(7)のシフト触媒とを用いて、シフト反応を促進する性能を比較した結果を、図16に示す。図16では、シフト触媒の性能を比較するために、最高CO低減率を測定した結果を示している。

【0079】ここでは、図7および図13に示した実験結果と同様に、以下に示す条件の試験ガスを用いてシフト反応を行なわせ、入りガス温度を150℃から400℃まで順次上昇させることで、最高CO低減率を求めた。

試験ガスの組成(ドライ状態)… $N_2 = 34.7\%$ 、 $H_2 = 46.8\%$ 、 $CO = 6.27\%$ 、 $CO_2 = 11.9\%$ ；

水蒸気量(モル比)… $H_2O / CO = 6.3$ ；

空間速度SV(ドライ状態) = $2,700 / h$ ；

【0080】図16に示すように、実施例(10)～(16)の触媒は、実施例(2)の触媒に比べて、より高い最高CO低減率を示した。すなわち、 TiO_2 と WO_3 とを含有する担体の層において、Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Laのいずれかの添加剤をさらに含

有させることで、最高CO低減率はさらに向上した。

【0081】図17は、実施例(2)、(10)～(16)の触媒と、比較例(1)、(7)の触媒について、上記のように入りガス温度を順次変化させながら排出ガス中のCO濃度を測定したときに、求められるCO低減率が変化する様子を示す図である。図17に示すように、実施例(10)～(14)、(16)の触媒は、比較例(1)、(7)の触媒に比べて、入りガス温度がより低いときも含めて、実験を行なった温度範囲全体で、高いCO低減率を示した。また、実施例(15)の触媒は、比較例(7)の触媒に比べて、230℃以上の温度範囲において、高いCO低減率を示した。なお、既述した実施例(3)～(9)の触媒について、上記のように入りガス温度を順次変化させながら排出ガス中のCO濃度を測定し、CO低減率を求めた場合にも、図17に示した実施例(10)～(16)の触媒と同様の結果を示した(図示せず)。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態におけるシフト触媒の製造方法を表わす工程図である。

【図2】第2の実施の形態におけるシフト触媒の製造方法を表わす工程図である。

【図3】第3の実施の形態におけるシフト触媒の製造方法を表わす工程図である。

【図4】第4の実施の形態におけるシフト触媒の製造方法を表わす工程図である。

【図5】シフト触媒を備えるシフト部を有する燃料電池システムの構成を表わす説明図である。

【図6】各実施例の触媒および比較例の触媒に関する条件を示す説明図である。

【図7】各実施例の触媒および比較例の触媒について、

最高CO低減率を比較した結果を示す説明図である。

【図8】入りガス温度を順次変化させながら算出したCO低減率の変化する様子を示す図である。

【図9】入りガス温度を順次変化させながら算出したCO低減率の変化する様子を示す図である。

【図10】TiO₂に添加するCeO₂量を変化させることによって、シフト触媒の活性が変化する様子を調べた結果を表わす図である。

【図11】TiO₂に添加するWO₃量を変化させることによって、シフト触媒の活性が変化する様子を調べた結果を表わす図である。

【図12】各実施例の触媒および比較例の触媒に関する条件を示す説明図である。

【図13】各実施例の触媒および比較例の触媒について、最高CO低減率を比較した結果を示す説明図である。

【図14】各実施例の触媒および比較例の触媒について、水の吸着量を調べた結果を示す説明図である。

【図15】各実施例の触媒および比較例の触媒に関する条件を示す説明図である。

【図16】各実施例の触媒および比較例の触媒について、最高CO低減率を比較した結果を示す説明図である。

【図17】入りガス温度を順次変化させながら算出したCO低減率の変化する様子を示す図である。

【符号の説明】

10…改質部

12…冷却器

14…シフト部

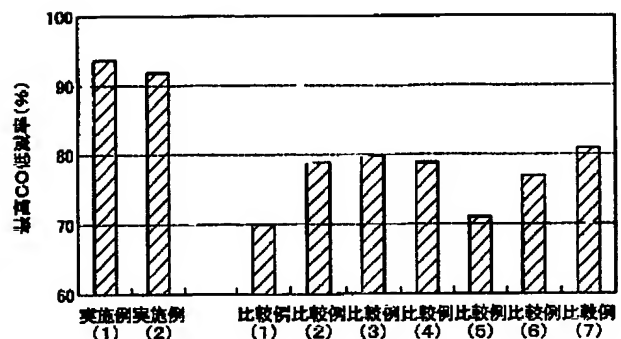
16…CO酸化部

18…燃料電池

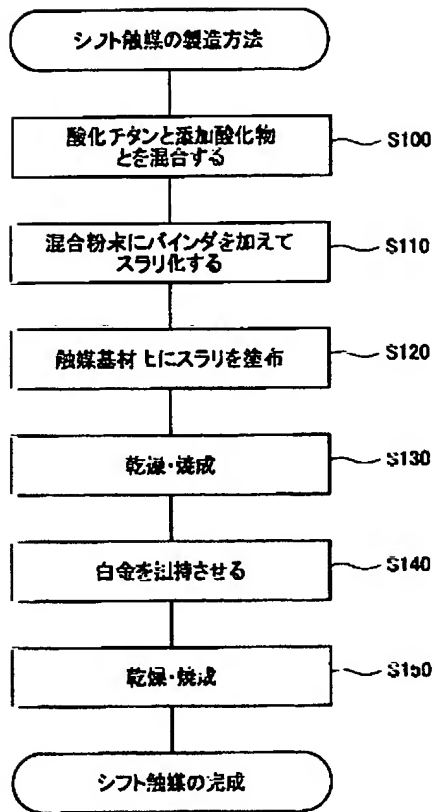
【図6】

	触媒活物質	担体	
		主成分	添加酸化物
実施例(1)	Pt	TiO ₂	CeO ₂
実施例(2)	Pt	TiO ₂	WO ₃
比較例(1)	Pt	TiO ₂	なし
比較例(2)	Pt	TiO ₂	Al ₂ O ₃
比較例(3)	Pt	TiO ₂	SiO ₂
比較例(4)	Pt	TiO ₂	P ₂ O ₃
比較例(5)	Pt	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
比較例(6)	Pt	TiO ₂	NiO ₂
比較例(7)	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃		なし

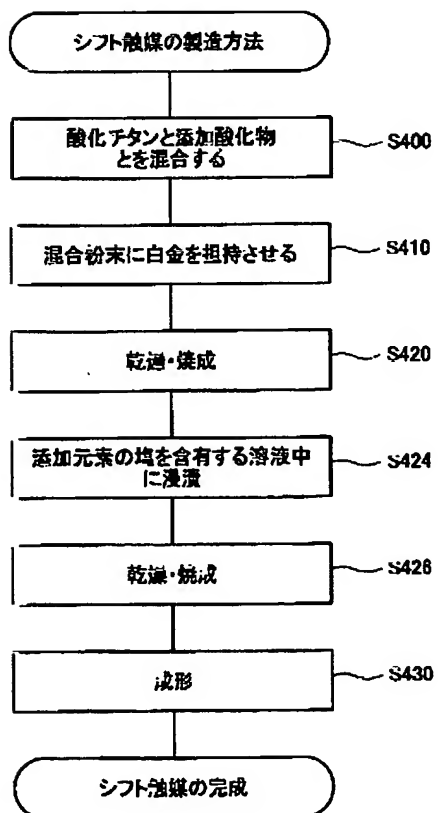
【図7】



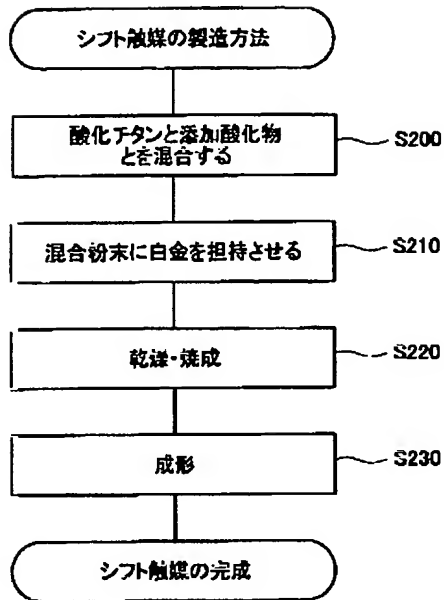
【図1】



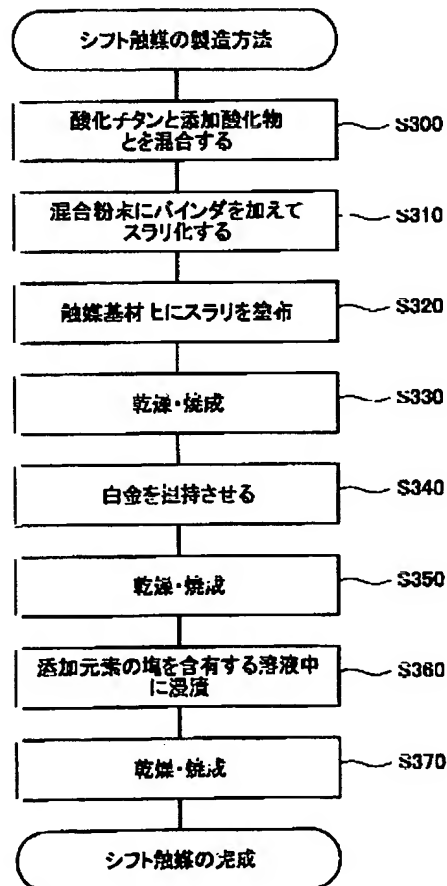
【図4】



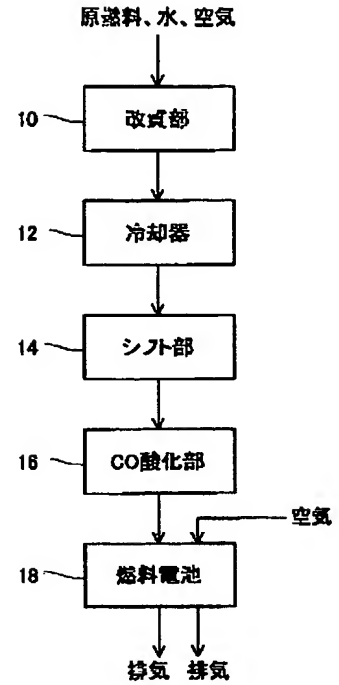
【図2】



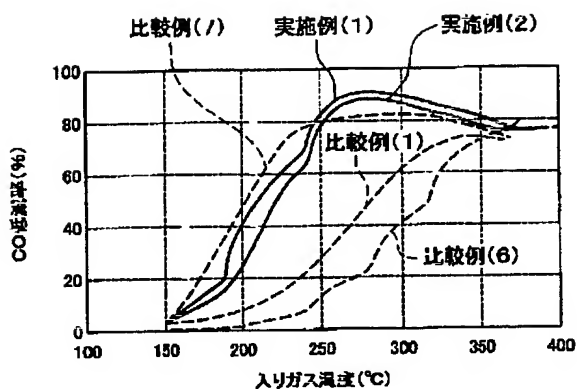
【図3】



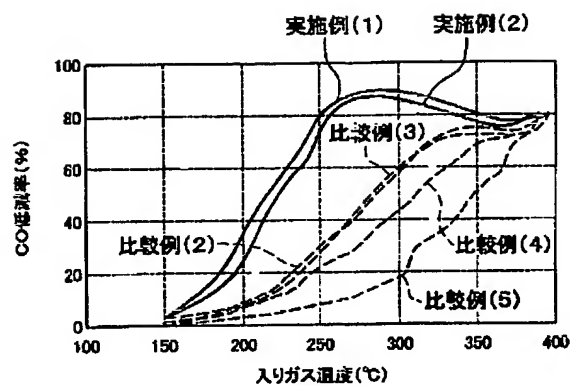
【図5】



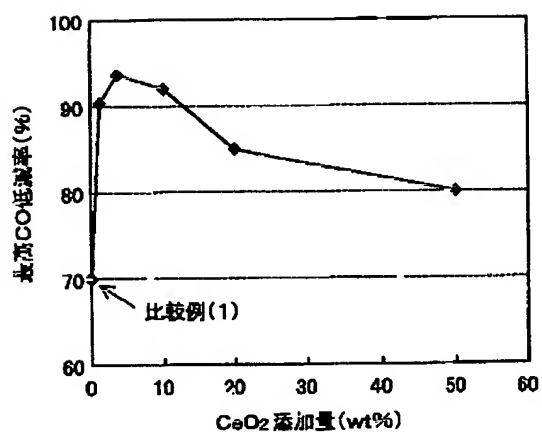
【図8】



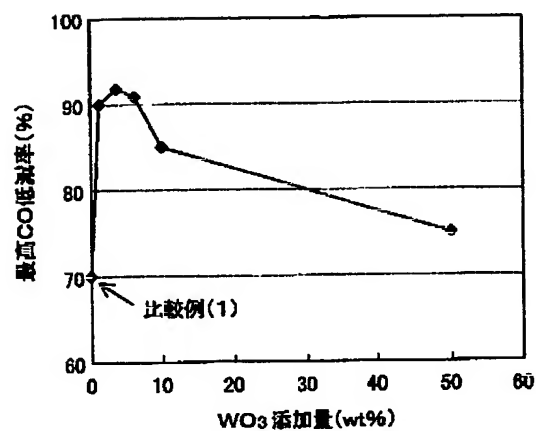
【図9】



【図10】



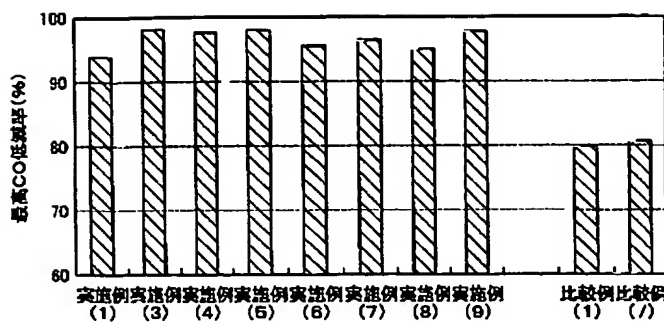
【図11】



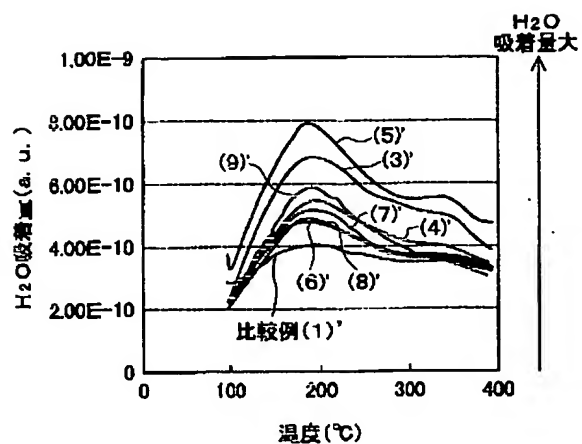
【図12】

	添加材	触媒活物質	担体	最高CO低減率(%)
実施例(1)	なし	Pt	CeO ₂ -TiO ₂	94
実施例(3)	Li	Pt	CeO ₂ -TiO ₂	97.9
実施例(4)	Na	Pt	CeO ₂ -TiO ₂	97.6
実施例(5)	K	Pt	CeO ₂ -TiO ₂	98
実施例(6)	Rh	Pt	CeO ₂ -TiO ₂	95.6
実施例(7)	Mg	Pt	CeO ₂ -TiO ₂	96.2
実施例(8)	Ca	Pt	CeO ₂ -TiO ₂	95
実施例(9)	La	Pt	CeO ₂ -TiO ₂	97.7
比較例(1)	なし	Pt	TiO ₂	70
比較例(7)	なし	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃		81

【図13】



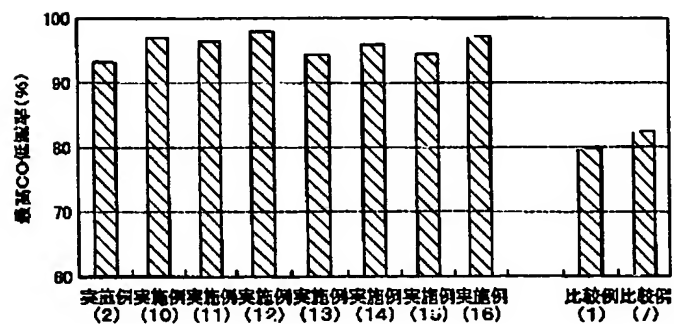
【図14】



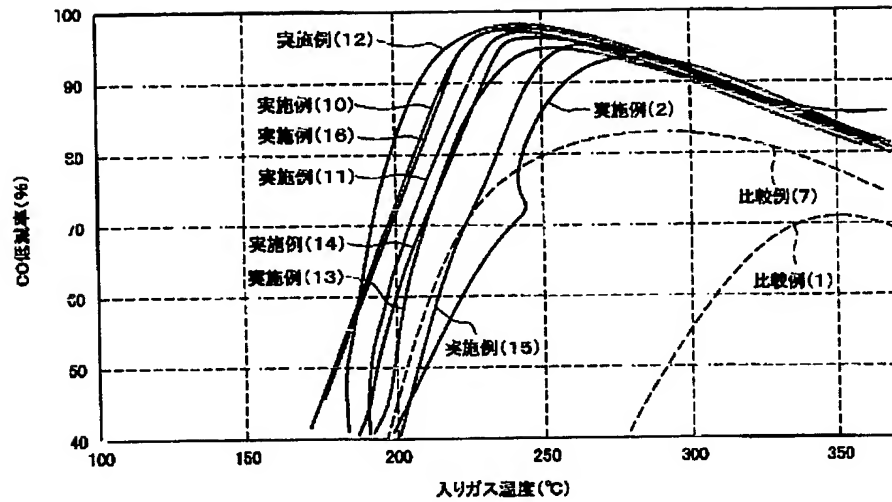
【図15】

	添加材	触媒活物質	担体	最高CO低減率(%)
実施例(2)	なし	Pt	WO ₃ -TiO ₂	92
実施例(10)	Li	Pt	WO ₃ -TiO ₂	95.8
実施例(11)	Na	Pt	WO ₃ -TiO ₂	96
実施例(12)	K	Pt	WO ₃ -TiO ₂	96.3
実施例(13)	Rb	Pt	WO ₃ -TiO ₂	93
実施例(14)	Mg	Pt	WO ₃ -TiO ₂	94.8
実施例(15)	Ca	Pt	WO ₃ -TiO ₂	93
実施例(16)	La	Pt	WO ₃ -TiO ₂	95.7
比較例(1)	なし	Pt	TiO ₂	70
比較例(7)	なし	CuO/ZnO	Al ₂ O ₃	81

【図16】



【図17】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
H 0 1 M 8/06		B 0 1 J 23/56	3 0 1 M
// H 0 1 M 8/10		23/64	1 0 3 M

Fターム(参考) 4G040 EA01 EA02 EA03 EA06 EB32
 4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B
 BA13B BC01A BC08A BC43A
 BC43B BC60A BC60B BC75A
 BC75B CC26 DA06 EA19
 FB26
 5H026 AA06 BB04 BB08 EE02 EE12
 HH05
 5H027 AA06 BA01 BA17 DD00 KK31